

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/100803 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07B 41/04, 43/04, C07C 41/06, 209/60, 43/15, 43/215

(74) Gemeinsamer Vertreter: OXENO OLEFIN-CHEMIE GMBH; Intellectual Property Management, PATENTE-MARKEN, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04909

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Mai 2002 (04.05.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 28 144.7 9. Juni 2001 (09.06.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RÖTTGER, Dirk [DE/DE]; Westerholter Weg 67, 45657 Recklinghausen (DE). BELLER, Matthias [DE/DE]; Bernsteinweg 16, 18119 Rostock (DE). JACKSTELL, Ralf [DE/DE]; Lutherstrasse 26, 06886 Wittenberg (DE). KLEIN, Holger [DE/DE]; Mozartstrasse 33, 18069 Rostock (DE). WIESE, Klaus-Diether [DE/DE]; Tuchmacherweg 8, 45721 Haltern (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR TELOMERIZING NON-CYCLIC OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR TELOMERISATION VON NICHT CYCLISCHEN OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for telomerizing non-cyclic olefins with at least two conjugated double bonds (I) or mixtures, which contain olefins of this type, with nucleophiles (II), whereby a palladium carbene complex is used as a catalyst.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I) oder Mischungen, die solche Olefine enthalten, mit Nukleophilen (II), wobei als Katalysator ein Palladiumcarbenkomplex verwendet wird.

WO 02/100803 A2

## Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I) mit Nukleophilen (II) wobei als Katalysator ein Palladiumkomplex eingesetzt wird.

Unter Telomerisation wird im Rahmen dieser Erfindung die Umsetzung von Olefinen mit konjugierten Doppelbindungen (konjugierte Diene) in Gegenwart eines Nucleophils (Telogens) verstanden. Als Hauptprodukte werden dabei Verbindungen erhalten, die sich aus zwei Äquivalenten des Diens und einem Äquivalent des Nucleophils aufbauen.

Die Produkte der Telomerisationsreaktion haben technische Bedeutung als vielseitig einsetzbare Vorstufen für Lösemittel, Weichmacher, Feinchemikalien und Wirkstoffvorprodukte. Die aus Butadien erhältlichen Verbindungen Octadienol, Octadienylether oder Octadienylester sind potentielle Zwischenprodukte in Verfahren zur Darstellung von entsprechenden Alkenen.

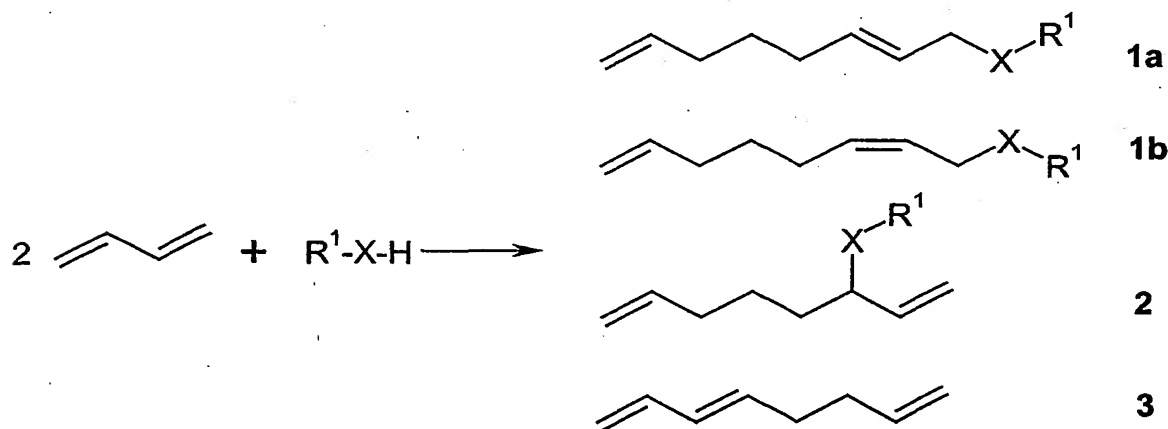
Die Telomerisation von Dienen mit Nukleophilen ist eine technisch interessante Methode zur Veredelung von kostengünstigen, industriell verfügbaren Dienen. Von besonderem Interesse ist aufgrund der guten Verfügbarkeit die Verwendung von Butadien, Isopren oder von diese Diene enthaltenden Cracker-Schnitten. Bis dato wird die Telomerisation von Butadien jedoch lediglich von der Firma Kuraray im Feinchemikalienbereich zur Synthese von 1-Octanol praktisch angewendet. Gründe, die den breiteren Einsatz von Telomerisationsprozessen verhindern, sind unter anderem mangelnde Katalysatoraktivitäten, Katalysatorproduktivitäten und Selektivitätsprobleme von Telomerisationskatalysatoren. Somit führen die bekannten Telomerisationsprozesse zu hohen Katalysatorkosten und/oder Nebenprodukten, die eine großtechnische Realisierung verhindern.

Als wirksame Katalysatoren für die Telomerisation haben sich halogenfreie Palladium(0)- sowie Palladium(II)-Verbindungen erwiesen (A. Behr, in "Aspects of Homogeneous Catalysis"; Herausgeber R. Ugo, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster, 1984, Vol. 5, 3). Daneben wurden auch Verbindungen

anderer Übergangsmetalle, wie z. B. Cobalt (R. Baker, A. Onions, R. J. Popplestone, T.N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1975**, 1133-1138), Rhodium, Nickel (R. Baker, D.E. Halliday, T.N. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C61-C63; R. Baker, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 487-530; R. Baker, A.H. Cook, T.N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1974**, 1517-1524.) und Platin, als Katalysatoren eingesetzt. Die  
 5 letztgenannten Systeme sind jedoch Palladiumkomplexen hinsichtlich Aktivität und Selektivität unterlegen.

Die Telomerisation ist in der Fachliteratur ausführlich beschrieben. Die bekannten  
 10 oben genannten Katalysatoren liefern beispielsweise bei der Telomerisation von Butadien mit Methanol generell Gemische der aufgeführten Produkte **1a**, **1b**, **2**, **3** mit  $X = O$ ,  $R^1 = Me$ . Hauptprodukte sind dabei die gewünschten technisch wichtigen linearen Telomere **1a** und **1b**. Jedoch entstehen signifikante Anteile des verzweigten Telomers **2** und von 1,3,7-Octatrien **3**.

15



Weiterhin entstehen 4-Vinyl-1-cyclohexen (Diels-Alder-Produkt des Butadiens) in variablen Ausbeuten sowie - in der Regel in nur geringen Mengen - weitere  
 20 Nebenprodukte. Dieses Spektrum von Produkten findet man generell auch bei Einsatz anderer Nucleophile mit aktiven H-Atomen, wobei an Stelle der Methoxygruppe die entsprechenden Reste des jeweiligen Nucleophils treten.

Die signifikante Bildung der genannten Nebenprodukte ist ein weiterer Grund, der  
 25 eine Umsetzung eines wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Verfahren

außerordentlich schwierig macht. So konnten, obwohl die Telomerisation von Butadien mit Methanol bereits von mehreren Firmen intensiv bearbeitet und patentiert wurde, die oben genannten Probleme nicht befriedigend gelöst werden.

- 5 In einem von Dow Chemical in WO 91/09822 im Jahr 1989 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren mit Palladiumacetylacetonat / 2 Äquivalenten Triphenylphosphan als Katalysator wurden Katalysatorproduktivitäten (turnover numbers) bis zu 44000 erzielt. Allerdings sind die Chemoselektivitäten bei derartigen Katalysatorumsatzzahlen für das Zielprodukt  $1 < 85 \%$ .

10

- National Distillers and Chem. Corp. (US 4,642,392, US 4,831,183) beschrieben 1987 ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Octadienylethern. Dabei wurde das Produktgemisch destillativ vom Katalysator (Palladiumacetat / 5 Äq. Triphenylphosphan) abgetrennt, der in Tetraglyme gelöst zurückbleibt. Der Katalysator kann bis zu zwölfmal wiederverwendet werden, wobei jeweils Phosphan ergänzt wird. Der Startansatz lieferte den linearen Ether allerdings in nur 57 % Ausbeute (entspricht TON 2000). Das n/iso-Verhältnis von Produkt 1 zu Produkt 2 beträgt in diesem Fall nur 3.75 : 1. In einem weiteren Patent von National Distillers wurde das Produktgemisch durch Extraktion mit Hexan von der Reaktionslösung abgetrennt. Die Telomerisation wurde dabei in Dimethylformanid oder Sulfolan mit dem Katalysatorgemisch Palladium(II)acetat / 3 Äq. Triphenylphosphinmonosulfonat durchgeführt. Der erste Ansatz lieferte das lineare Telomer mit einer TON von 900. Die Selektivität bezüglich des linearen Alkohols betrug geringe 40 %.

25

- Auch längerkettige primäre Alkohole wie Ethanol, Propanol und Butanol (J. Beger, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.* 1973, 315, 1067) bilden mit Butadien die entsprechenden Telomere. Allerdings ist die Katalysatoraktivität der bekannten Katalysatoren hier noch geringer als in den oben genannten Fällen. So wurden unter identischen Reaktionsbedingungen  $[\text{Pd}(\text{acetylacetonat})_2 / \text{PPh}_3 / \text{Butadien} / \text{Alkohol} = 1 : 2 : 2000 : 5000; 60^\circ\text{C} / 10\text{ h}]$  die Telomere von Methanol mit 88 % Ausbeute, diejenigen von Propanol mit 65 % Ausbeute und von Nonanol nur noch mit 21 % Ausbeute gebildet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die bekannten Palladiumphosphankatalysatoren für Telomerisationsreaktionen von Butadien mit Alkoholen keine befriedigenden katalytische Wechselzahlen (Katalysatorproduktivitäten, "turnover numbers" = TON) aufweisen. Technisch  
5 angestrebte Produktivitäten von  $> 100.000$  sind mit bekannten Systemen nicht oder kaum beschrieben. Dabei sollten gleichzeitig hohe Selektivitäten von  $> 95\%$  Chemo- und Regioselektivität erreicht werden, um ein ökologisch vorteilhaftes Verfahren zu erzielen.

10 Carbonsäuren sind wie Alkohole geeignete Nucleophile in Telomerisationsreaktionen. Aus Essigsäure und Butadien erhält man in guten Ausbeuten die entsprechenden Octadienylderivate **1a**, **1b** und **2** mit  $R = \text{Me-CO}$ ,  $X = \text{O}$  (DE 2 137 291). Das Verhältnis der Produkte **1/2** kann über die Liganden am Palladium beeinflusst werden (D. Rose, H. Lepper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 473). Mit Triphenylphosphin als  
15 Ligand wurde ein Verhältnis 4/1 erreicht, bei Einsatz von Tris(o-methylphenyl)phosphit konnte das Verhältnis auf 17/1 gesteigert werden. Andere Carbonsäuren wie Pivalinsäure, Benzoesäure oder Methacrylsäure, aber auch Dicarbonsäuren lassen sich ebenfalls mit Butadien umsetzen.

Shell Oil hat aufbauend auf die Telomerisation von konjugierten Dienen mit  
20 Carbonsäuren ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen in der US 5 030 792 beschrieben.

Telomerisationsreaktionen, bei denen Wasser als Nucleophil eingesetzt wird, sind unter anderem von der Firma Kuraray intensiv untersucht worden (US 4 334 117, US  
25 4 356 333, US 5 057 631). Dabei werden Phosphine, meistens wasserlösliche Phosphine, oder Phosphoniumsalze (EP 0 296 550) als Liganden eingesetzt. Der Einsatz von wasserlöslichen Diphosphinen als Ligand wird in WO 98 08 794 beschrieben, DE 195 23 335 schützt die Umsetzung von Alkadienen mit Wasser in Gegenwart von Phosponit oder Phosphinitliganden.

30

Die Telomerisation von Butadien mit Nucleophilen, wie Formaldehyd, Aldehyden, Ketonen, Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Sulfinsäuren,  $\beta$ -Ketoestern,  $\beta$ -Diketonen, Malonsäureestern,  $\alpha$ -Formylketonen und Silanen ist ebenfalls beschrieben.

Der größere Teil der Arbeiten zur Telomerisation wurde mit Butadien durchgeführt. Die Reaktion ist aber auch auf andere Diene mit konjugierten Doppelbindungen anwendbar. Diese kann man formal als Derivate des Butadiens betrachten, in dem Wasserstoffatome durch andere Gruppen ersetzt sind. Technisch bedeutsam ist vor  
5 allem Isopren. Da Isopren im Gegensatz zum Butadien ein unsymmetrisches Molekül ist, kommt es bei der Telomerisation zur Bildung von weiteren Isomeren (J. Beger, Ch. Duschek, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 1077-89). Das Verhältnis dieser Isomeren wird dabei erheblich durch die Art des Nucleophils und auch die Wahl der Liganden beeinflusst.

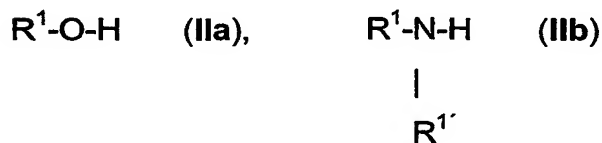
10

Aufgrund der genannten Bedeutung Telomerisationsprodukte und den Problemen des derzeitigen Stands der Technik, besteht ein großer Bedarf nach neuen Katalysatorsystemen für Telomerisationsreaktionen, die kostengünstige stabile Liganden aufweisen, die nicht die Nachteile der bekannten katalytischen Verfahren  
15 zeigen, die für die großtechnische Durchführung geeignet sind und die Telomerisationsprodukte in hoher Ausbeute, Katalysatorproduktivität und Reinheit liefern.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I) oder  
20 Mischungen, die solche Olefine enthalten, mit Nukleophilen (II), wobei als Katalysator ein Palladiumcarbenkomplex verwendet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Nucleophile (II) Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb) eingesetzt,

25



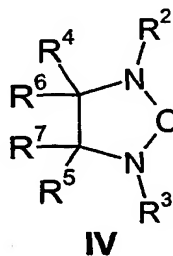
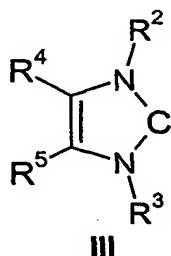
30 worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^{1'}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, einer linearen, verzweigten oder cyclischen  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{22}$ -Alkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Alkynylgruppe, einer Carboxylgruppe oder einer  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{18}$  Arylgruppe, wobei diese Gruppen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe -CN, -

COOH, -COO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -COO-Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -CO-Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -O-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -O-CO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -N-Alkyl<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> enthalten können

5 und wobei die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können.

Als Katalysator wird bevorzugt ein Palladiumkomplex mit Carbenliganden der Formeln (III) oder (IV) verwendet,

10



wobei R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander eine lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub> bis C<sub>24</sub>-Alkyl- oder C<sub>5</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylgruppe sind und die Alkyl- und Arylgruppe  
 15 unabhängig voneinander die Substituenten -CN, -COOH, COO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -Aryl-(C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>), -Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>), -COO-Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -CO-Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -O-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -O-CO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -N-Alkyl<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, Ferrocenyl enthalten können,

20 und wobei R<sup>4</sup> bis R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, -COOH, -COO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -COO-Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -CO-Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -O-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -O-CO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -N-Alkyl<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> oder eine lineare, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub> bis C<sub>24</sub>-Alkyl- oder C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>-Arylgruppe ist und die Alkyl- und Arylgruppe unabhängig voneinander die  
 25 Substituenten -CN, -COOH, -COO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -COO-Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -CO-Aryl-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), -O-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -O-CO-Alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -N-Alkyl<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, enthalten können,

wobei die Reste  $R^4$  und  $R^5$  auch Teil eines verbrückenden aliphatischen oder aromatischen Ringes sein können.

In der Telomerisation können prinzipiell alle nicht cyclischen Olefine mit mindestens  
5 zwei konjugierten Doppelbindungen eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist der Einsatz von 1,3-Butadien und Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) bevorzugt. Dabei können sowohl die reinen Diene als auch Mischungen, die diese Diene enthalten, eingesetzt werden.

10 Als 1,3-Butadien enthaltende Mischungen kommen vorzugsweise Mischungen von 1,3-Butadien mit anderen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen und/oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe zum Einsatz. Solche Mischungen fallen beispielsweise bei Spalt(Crack)-Prozessen zur Produktion von Ethen an, in denen Raffineriegase, Naphtha, Gasöl, LPG (liquified petroleum gas), NGL (natural gas liquid) usw. umgesetzt werden. Die bei diesen  
15 Prozessen als Nebenprodukt anfallenden  $C_4$ -Schnitte enthalten je nach Crack-Verfahren unterschiedliche Mengen an 1,3-Butadien. Typische 1,3-Butadienkonzentrationen im  $C_4$ -Schnitt, wie sie aus einem Naphtha-Steamcracker erhalten werden, liegen bei 20 – 70 % 1,3-Butadien.

20 Die  $C_4$ -Komponenten n-Butan, i-Butan, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und i-Buten, die ebenfalls in diesen Schnitten enthalten sind, stören die Umsetzung im Telomerisationsschritt nicht oder nur unwesentlich.

25 Diese mit kumulierten Doppelbindungen (1,2-Butadien, Allen usw.) und Alkine, insbesondere Vinylacetylen, können hingegen als Moderatoren in der Telomerisationsreaktion wirken. Es ist daher vorteilhaft, die  $C_4$ -Alkine und ggf. das 1,2-Butadien vorher zu entfernen (DE 195 23 335). Dies kann, falls möglich, über physikalische Verfahren wie Destillation oder Extraktion erfolgen. Auf chemischem  
30 Weg können die Alkine über Selektivhydrierungen zu Alkenen oder Alkanen und die kumulierten Diene zu Monoenen reduziert werden. Verfahren für derartige Hydrierungen sind Stand der Technik und zum Beispiel in WO 98/12160, EP-A-0 273 900, DE-A-37 44 086 oder US 4 704 492 beschrieben.



Als Nucleophile werden bevorzugt alle Verbindungen eingesetzt werden, die der allgemeinen Formel II genügen. Beispiele für Telogene nach der allgemeinen Formel II sind

- Wasser,
- 5 - Monoalkohole und Phenole wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Allylalkohol, Butanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Isononanol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, 2-Methoxyethanol, Phenol oder 2,7-Octadien-1-ol
- Dialkohole wie zum Beispiel Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 10 1,4-Butandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol und 1,3-Butandiol
- Polyole wie zum Beispiel Glycerin, Glucose, Saccharose,
- Hydroxyverbindungen wie zum Beispiel  $\alpha$ -Hydroxyessigsäureester
- Carbonsäuren wie zum Beispiel Essigsäure, Propansäure, Butansäure, Isobutansäure, Benzoesäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 1,3-Benzoldicarbonsäure, 15 1,4-Benzoldicarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure,
- Ammoniak,
- primäre Amine wie zum Beispiel Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, 2,7-Octadienylamin, Dodecyclamin, Anilin, Ethylendiamin oder Hexamethylendiamin
- 20 - sekundäre Amine wie Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Bis(2,7-Octadienyl)amin, Dicyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin oder Hexamethylenimin.

Telogene, die selbst über eine Telomerisationsreaktion erhalten werden können, 25 können direkt eingesetzt oder aber in situ gebildet werden. So kann beispielsweise 2,7-Octadien-1-ol aus Wasser und Butadien in Anwesenheit des Telomerisationskatalysators in situ gebildet werden, 2,7-Octadienylamin aus Ammoniak und 1,3-Butadien usw.

30 Besonders bevorzugt eingesetzte Telogene sind Wasser, Methanol, Ethanol, n-Butanol, Allylalkohol, 2-Methoxyethanol, Phenol, Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Glucose, Saccharose, Essigsäure, Butansäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, Ammoniak, Dimethylamin und Diethylamin.

Als Lösemittel findet im allgemeinen das eingesetzte Nucleophil Verwendung, wenn es bei Reaktionsbedingungen als Flüssigkeit vorliegt. Es können jedoch auch andere Lösemittel eingesetzt werden. Die eingesetzten Lösemittel sollten dabei weitgehend inert sein. Bevorzugt wird der Zusatz von Lösemitteln bei Einsatz von Nucleophilen, die unter Reaktionsbedingungen als Feststoffe vorliegen oder bei Produkten, die unter den Reaktionsbedingungen als Feststoffe anfallen würden. Geeignete Lösemittel sind unter anderem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel  $C_3$ – $C_{20}$ -Alkane, Mischungen niederer Alkane ( $C_3$ – $C_{20}$ ), Cyclohexan, Cyclooctan, Ethylcyclohexan, Alkene und Polyene, Vinylcyclohexen, 1,3,7-Octatrien, die  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe aus Crack- $C_4$ -Schnitten, Benzol, Toluol und Xylol; polare Lösemittel wie zum Beispiel tertiäre und sekundäre Alkohole, Amide wie zum Beispiel Acetamid, Dimethylacetamid und Dimethylformamid, Nitrile wie zum Beispiel Acetonitril und Benzonitril, Ketone wie zum Beispiel Aceton, Methylisobutylketon und Diethylketon; Carbonssäureester wie zum Beispiel Essigsäureethylester, Ether wie beispielsweise Dipropylether, Diethylether, Dimethylether, Methyloctylether, 3-Methoxyoctan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol, Alkyl- und Arylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol und Polyethylenglycol und andere polare Lösemittel wie zum Beispiel Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Wasser. Auch Ionische Flüssigkeiten, beispielsweise Imidazolium oder Pyridiniumsalze, können als Lösemittel eingesetzt werden.

Die Lösemittel kommen allein oder als Mischungen verschiedener Lösemittel zum Einsatz.

Die Temperatur, bei der die Telomerisationsreaktion ausgeführt wird, liegt zwischen 10 und 180 °C, bevorzugt zwischen 30 und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 100 °C. Der Reaktionsdruck beträgt 1 bis 300 bar, bevorzugt 1 bis 120 bar, besonders bevorzugt 1 bis 64 bar und ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 bar.

30

Essentiell für das erfindungsgemäße Verfahren ist, dass die Telomerisationsreaktion mit Katalysatoren auf Basis von Palladium-Komplexen mit Carbenliganden durchgeführt wird.

Beispiele für Carbenliganden, die den allgemeinen Formeln **III** oder **IV** entsprechen, und Komplexe, die derartige Liganden enthalten sind in der Fachliteratur bereits beschrieben (W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162; V.P.W. Böhm, C.W.K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186; DE 44 47 066).

Im Rahmen dieser Erfindung werden unter Carbenliganden sowohl freie Carbene, die als Ligand fungieren können, als auch an Palladium koordinierte Carbene verstanden.

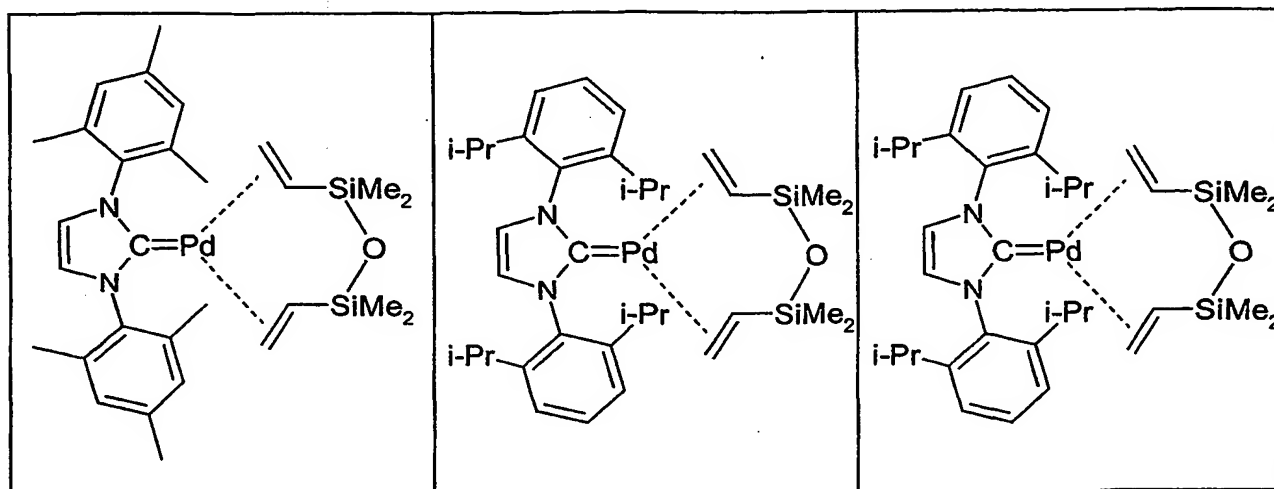
10 Das Katalysatormetall Palladium, aus dem die sich unter Reaktionsbedingungen die aktiven Katalysatoren bilden, kann auf verschiedene Weisen in den Prozess eingebracht werden.

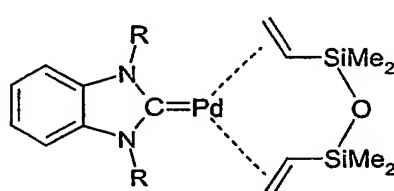
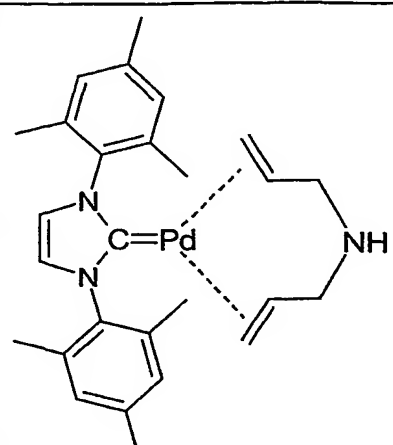
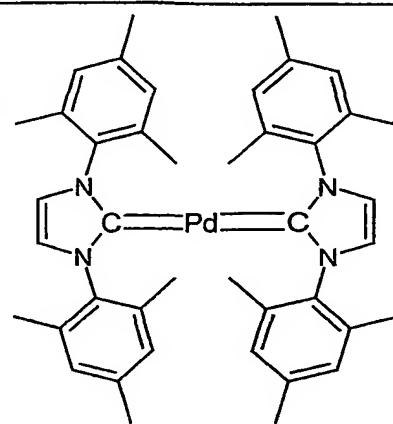
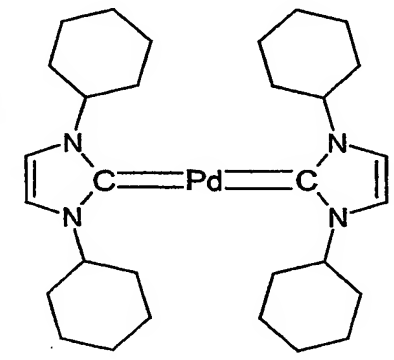
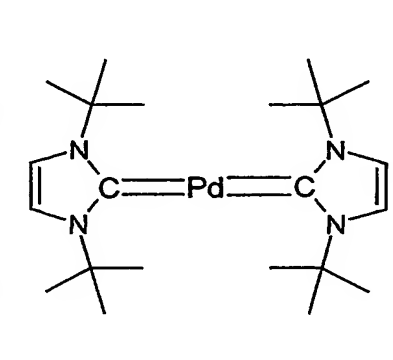
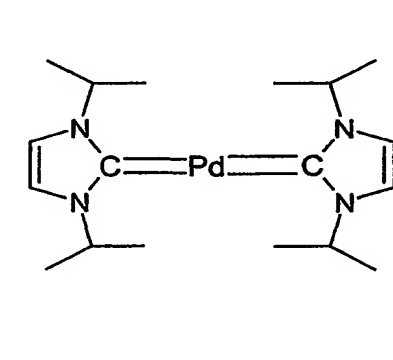
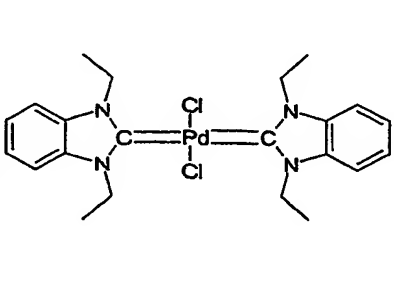
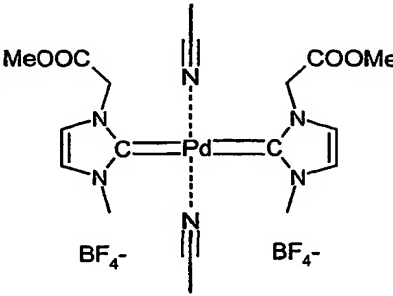
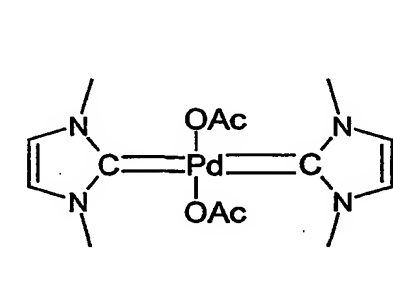
a) Als Palladium-Carbenkomplexe, wobei das Palladium bevorzugt in den Oxidationsstufen (II) oder (0) vorliegt.

15 b) In Form von Palladiumvorstufen, aus denen in situ die Katalysatoren gebildet werden.

Zu a)

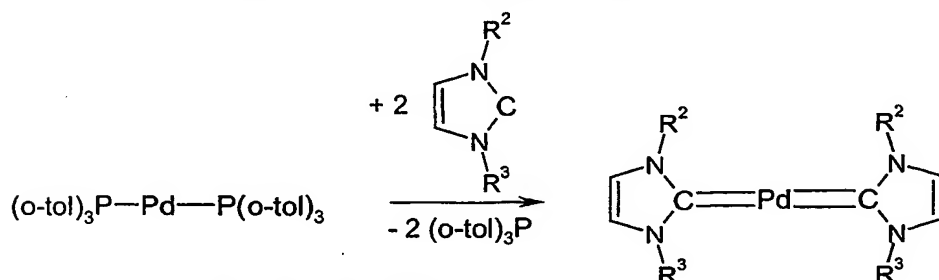
Beispiele sind Palladium(0)carben-olefin-Komplexe, Palladium(0)dicarbenkomplexe und Palladium(II)dicarbenkomplexe, Palladium(0)carben-1,6-dien-Komplexe. Als 1,6-Dien können beispielsweise Diallylamin, 1,1'-Divinyldimethylsiloxan, 2,7-Octadienylether oder 2,7-Octadienylamine fungieren. Weitere Beispiele zeigen die nachfolgenden Formeln I-a bis I-e.



I-a	I-b	I-c
 <p>R = Adamantyl</p>		
I-d	I-e	I-f
		
I-g	I-h	I-i
		
I-j	I-k	I-l

Die Carbenkomplexe des Palladiums können auf verschiedenste Weisen dargestellt werden. Ein einfacher Weg ist beispielsweise die Anlagerung von Carbenliganden oder der Austausch von Liganden an Palladiumkomplexen durch Carbenliganden. So sind beispielsweise die Komplexe I-f bis I-i durch Austausch der Phosphorliganden

des Komplexes Bis(tri-o-tolylphosphin)palladium(0) erhältlich (T. Weskamp, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186).



**I-f**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Mesityl}$

**I-g**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{c-Hexyl}$

**I-h**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{t-Butyl}$

**I-i**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{i-Propyl}$

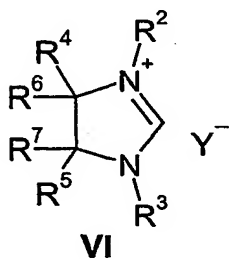
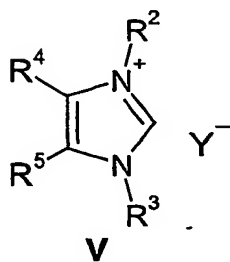
5 Zu b)

Als Palladiumvorstufen können beispielsweise eingesetzt werden: Palladium(II)acetat, Palladium(II)chlorid, Palladium(II)bromid, Lithiumtetrachloropalladat, Palladium(II)acetylacetonat, Palladium(0)-dibenzylidenaceton-Komplexe, Palladium(II)propionat, Palladium(II)chloridbisacetonitril, Palladium(II)-bistriphenylphosphandichlorid, Palladium(II)chloridbisbenzonitril, Bis(tri-o-tolylphosphin)-palladium(0) und weitere Palladium(0)- und Palladium(II)-Komplexe.

Die Carbene nach den allgemeinen Formeln **III** und **IV** werden in Form freier Carbene oder als Metallkomplexe eingesetzt oder in situ aus Carbenvorstufen erzeugt.

15

Als Carbenvorstufen eignen sich beispielsweise Salze der Carbene gemäß den allgemeinen Formeln **V** und **VI**,



wobei  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  dieselbe Bedeutung haben wie in Formeln III und IV und Y für eine einfach geladene anionische Gruppe oder entsprechend der Stöchiometrie anteilig für eine mehrfach geladene anionische Gruppe steht.

- 5 Beispiele für Y sind Halogenide, Hydrogensulfat, Sulfat, Alkylsulfate, Arylsulfate, Borate, Hydrogencarbonat, Carbonat, Alkylcarboxylate, Arylcarboxylate.

Aus den Salzen der Carbene können die entsprechenden Carbene beispielsweise durch Umsetzung mit einer Base freigesetzt werden.

10

Die Konzentration des Katalysators, formal angegeben in ppm (Masse) an Palladium-Metall bezogen auf die Gesamtmasse, beträgt 0.01 ppm bis 1000 ppm, bevorzugt 0.5 bis 100 ppm, besonders bevorzugt 1 bis 50 ppm.

- Das Verhältnis [Mol/Mol] von Carben zu Pd beträgt 0.01:1 bis 250:1, bevorzugt 1:1 bis  
15 100:1, besonders bevorzugt 1:1 bis 50:1. Neben den Carbenliganden können noch weitere Liganden, beispielsweise Phosphorliganden wie Triphenylphosphin, in der Reaktionsmischung vorliegen.

- Aufgrund der Katalysatoraktivitäten und -stabilitäten ist es bei dem  
20 erfindungsgemäßen Verfahren möglich, extrem kleine Mengen an Katalysator zu verwenden. Neben einer Verfahrensführung, bei der der Katalysator wiederverwendet wird, wird so auch die Option eröffnet, den Katalysator nicht zu recyceln. Beide Varianten sind in der Patentliteratur bereits beschrieben (WO 90/13531, US 5254782, US 4642392).

25

Oftmals ist es vorteilhaft, die Telomerisationsreaktion in Gegenwart von Basen durchzuführen. Bevorzugt werden basische Komponenten mit einem  $pK_b$ -Wert kleiner 7, insbesondere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Amine, Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze eingesetzt.

30

Als basische Komponente sind beispielsweise geeignet Amine wie Trialkylamine, die alicyclisch oder/und offenkettig sein können, Amide, Alkali- oder/und Erdalkalisalze aliphatischer oder/und aromatischer Carbonsäuren, wie Acetate, Propionate,

Benzoate bzw. entsprechende Carbonate, Hydrogencarbonate, Alkoholate von Alkali- und/oder Erdalkalielelementen, Phosphate, Hydrogenphosphate oder/und Hydroxide bevorzugt von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Cäsium, Ammonium- und Phosphoniumverbindungen. Bevorzugt sind als Zusatz Hydroxide der Alkali- und  
5 Erdalkalielemente und Metallsalze des Nucleophils nach der allgemeinen Formel II.

Im allgemeinen wird die basische Komponente zwischen 0.01 mol% und 10 mol% (bezogen auf das Olefin), bevorzugt zwischen 0.1 mol% und 5 mol% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0.2 mol% und 1 mol% eingesetzt.

10

In dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Verhältnis [Mol/Mol] zwischen eingesetztem Dien und Nucleophil 1:100 bis 100:1, bevorzugt 1:50 bis 10:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 2:1.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden und ist nicht auf den Einsatz bestimmter Reaktortypen begrenzt. Beispiele für Reaktoren, in denen die Reaktion durchgeführt werden kann, sind Rührkesselreaktor, Rührkesselkaskade, Strömungsrohr und Schlaufenreaktor. Auch Kombinationen verschiedener Reaktoren sind möglich, beispielsweise ein Rührkesselreaktor mit  
20 nachgeschaltetem Strömungsrohr.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden erstmalig Carbenliganden bei Telomerisationsreaktionen eingesetzt. Überraschenderweise übertreffen die  
25 erfindungsgemäßen Katalysatoren die bekannten Palladium-Phosphan-Katalysatoren sowohl in der Selektivität als auch Produktivität. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise bei der Telomerisation von Butadien mit Alkoholen problemlos Turnover-Werte der Katalysatoren (Katalysatorproduktivitäten) in der Größenordnung von 200.000 und mehr realisiert werden.

30

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne den Schutzbereich der Patentanmeldung zu beschränken.

## Beispiele

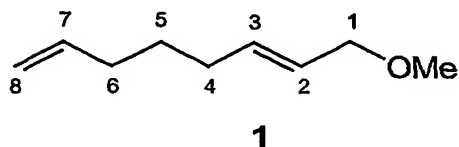
### Allgemeine Arbeitsvorschrift: zur Telomerisation von Butadien mit Methanol:

In einem 100-ml-Schlenkrohr werden unter Schutzgas eine entsprechende Menge Katalysator (zwischen 0.01 und 0.0001 mol%) in 56 g (1.75 mol) Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 5 mmol Triethylamin oder Natriumhydroxid versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung in den evakuierten Autoklaven eingesaugt, der Autoklav auf  $T < -10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und Butadien einkondensiert (Mengenbestimmung durch Massenverlust in der Butadienvorratsflasche). Der Autoklav wird auf Reaktionstemperatur erwärmt und nach der Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt. Nicht umgesetztes Butadien wird in eine mit Trockeneis gekühlte Kühlfalle zurückkondensiert. Aus der Massenzunahme der Reaktionslösung wird der Umsatz bestimmt. Zur Isolierung des Produktes wird die Lösung im Vakuum destilliert.

**GC-Analytik:** Die Reaktionslösung wurde mit 5 ml Isooctan (a) oder 5 ml Diethylen glycoldimethylether (b) (GC-Standard) versetzt.

### 2,7-Octadienyl-1-methylether:

**GC** (Säule HP 5/30 m, Temp.-Programm:  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 min, mit  $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  auf  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Inj.:  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , konst. Fluß, a).  $t_R(\text{Vinylcyclohexen}) = 12.3\text{ min}$ ,  $t_R(\text{Octatrien}) = 11.6\text{ min}$  und  $11.7\text{ min}$ ,  $t_R(\mathbf{1}) = 19\text{ min}$ ,  $t_R(\text{Isooctan}) = 4.5\text{ min}$ .



**$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)**

$\delta = 1.39$  (quint,  $^3J_{5,4}$  und  $6 = 8\text{ Hz}$ , 2H, 5-H),  $1.9$  (m, 4H, 4-H und 6-H),  $3.2$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ),  $3.7$  (d,  $^3J_{1,2} = 6\text{ Hz}$ , 2H, 1-H),  $4.75\text{--}4.9$  (m, 2H, 8-H),  $5.35\text{--}5.45$  (m, 1H, 7-H),  $5.5\text{--}5.7$  (m, 2H, 2-H und 3-H).

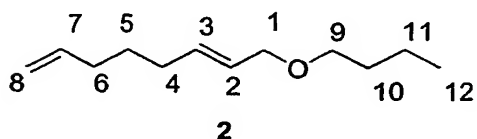
**$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**



$\delta$  = 28.6 (C-5), 32.0 (C-4), 33.5 (C-6), 57.9 (OCH<sub>3</sub>), 73.5 (C-1), 114.9 (C-8), 126.9 (C-2), 134.8 (C-3), 138.8 (C-7).

5 2,7-Octadienyl-1-butylether:

**GC** (Säule HP 5/30 m, Temp.-Programm: 35 °C, 10 min, mit 8 °C min<sup>-1</sup> auf 280 °C, Inj.: 250 °C, konst. Fluß, b).  $t_R$ (Vinylcyclohexen) = 12 min,  $t_R$ (Octatrien) = 11.6 min und 11.7 min,  $t_R$ (2) = 24.1 min,  $t_R$ (Diglyme) = 17.1 min.



10

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

$\delta$  = 0.75 (t, J = 7.3 Hz, 3H, 12-H), 1.25 (sext, J = 7.1 Hz, 2H, 11-H), 1.39 (q, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> und  $\delta$  = 7 Hz, 2H, 5-H), 1.42 (quint, J = 7.1 Hz, 2H, 10-H), 1.9 (m, 4H, 4-H und 6-H), 3.26 (t, J = 6.7 Hz, 2H, 9-H), 3.7 (dd, J = 6 Hz, J = 1 Hz, 2H, 1-H), 4.76-4.9 (m, 2H, 8-H), 5.36 – 5.45 (m, 1H, 7-H), 5.5 – 5.7 (m, 2H, 2-H und 3-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):

$\delta$  = 13.6 (C-12), 19.1 (C-11), 28.05 (C-5), 31.4 (C-10), 31.6 (C-4), 32.9 (C-6), 69.1 (C-9), 71.3 (C-1), 114.3 (C-8), 126.7 (C-2), 133.5 (C-3), 138.2 (C-7).

20

**MS** m/z (%): 182 [M<sup>+</sup>] (1.4), 139 (4.3), 126 (10.6), 108 (24), 101 (3.9), 97 (11), 93 (27), 82 (35), 67 (72), 57 (100); **HRMS**: berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O: 182.16707, gefunden: 182.16460

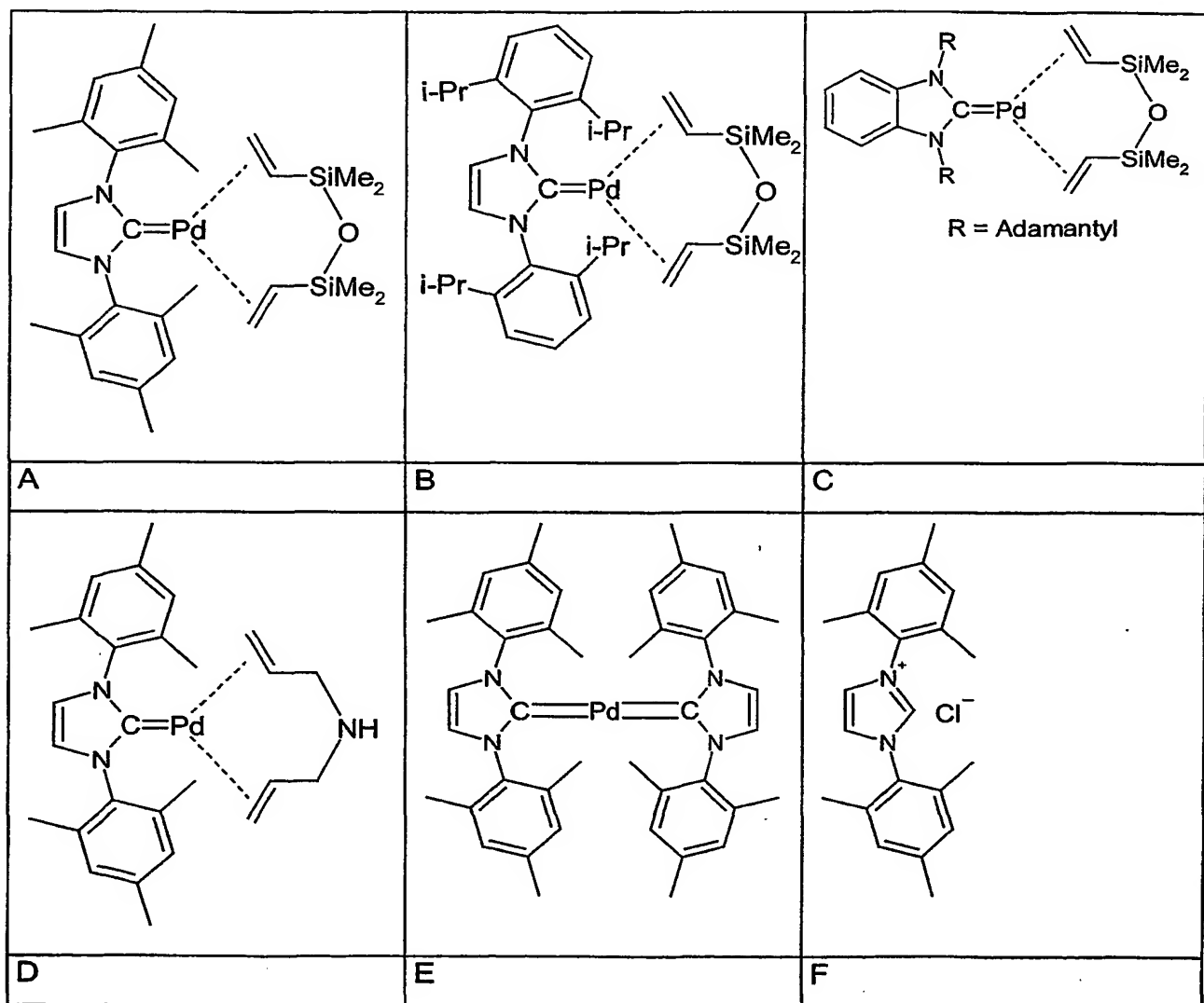
25

**Versuchsbeispiele 1 – 17:**

Die Telomerisation erfolgte analog zu der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Telomerisation von Butadien mit Methanol als Alkohol. Bei Einsatz anderer Alkohole wurde die Masse an Alkohol beibehalten und die Menge an Butadien, Katalysator u.s.w. entsprechend den Angaben in der Tabelle angepaßt. Als

30

Palladiumverbindungen wurden die Komplexe A-E zugegeben. Als Base wurde Natriumhydroxid eingesetzt, die Reaktionsdauer betrug jeweils 16 Stunden.



### 5 Beispiel 18 - Synthese des Palladiumkomplexes E.

Zu einer Suspension von 1 g Bis(tri-*o*-tolylphosphin)palladium(0) in 20 ml Toluol gibt man eine Lösung von 915 mg 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden gelöst in 20 ml Toluol. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Waschen des Rückstands mit Hexan (3 x 10 ml) und Trocknung im Vakuum erhält man den Komplex E, der ohne weitere Reinigung in den Telomerisationsreaktionen eingesetzt wurde. Ausbeute 65%,  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta = 186.2$  (Pd-CN2).

**Beispiele 19 - 20**

Der Katalysator wird in situ aus einer Palladiumvorstufe und der Carbenvorstufe **F** generiert [ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  = Palladium(II)acetat,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  = Di(dibenzylidenacetone)-palladium(0)]. Verbindung **F** kann über bekannte Vorschriften erhalten werden  
5 (beispielsweise WO 0001739) und ist auch kommerziell erhältlich (Strem).

Die Telomerisation erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Telomerisation von Butadien mit Methanol. Als Base wurde Natriumhydroxid eingesetzt, die Reaktionsdauer betrug jeweils 16 Stunden.

Nr.	Nucleophil	Nu/Butadien [mol/mol]	Katalysator	Pd [mol%]	Base [mol%]	Temp. [°C]	n+iso Telomer [%]	n : iso [%]:[%]	OT+OD+VCH [%]	TON
1	MeOH	1:2	A	0.01	1	90	≥ 98	96.5:3.5	1.8	>9.800
2	MeOH	1:2	A	0.001	1	90	≥ 98	97.3:2.7	1.2	>98.000
3	MeOH	1:2	A	0.001	1	50	56.5	98.8:1.2	-	56.500
4	MeOH	1:2	A	0.0003	1	90	77	98:2	1.8	256.667
5	BuOH	1:2	A	0.001	1	90	91	98.1:1.9	3.5	91.000
6	BuOH	1:2	A	0.0003	1	90	70	97.2:2.8	4.2	233.333
7	EtOH	1:2	A	0.0003	1	90	75	97:3	2.4	250.000
8	MeOH	1:1	A	0.001	1	70	87	98.2:1.8	0.8	87.000
9	2-EtOH	1:2	A	0.0003	1	90	87	99:1	1.8	290.000
10	MeOH	1:2	B	0.0003	1	90	81	98.2:1.8	1.5	270.000
11	MeOH	1:2	C	0.0003	1	90	90	97.2:2.8	2.2	300.000
12	MeOH	1:2	D	0.0003	1	90	75	97.5:2.5	2.4	250.000
13	MeOH	1:2	Pd(OAc) <sub>2</sub> /3PPh <sub>3</sub>	0.001	1	90	79	92.2:7.8	9.2	79000
14	MeOH	1:2	Pd(OAc) <sub>2</sub> /3PPh <sub>3</sub>	0.0003	1	90	74	93:7	9.5	246666
15	BuOH	1:2	Pd(OAc) <sub>2</sub> /3PPh <sub>3</sub>	0.001	1	90	16.7	94:6	31.2	16700
16	MeOH	1:2	E	0.001	1	90	90	97.4:2.6	1.8	90000
17	MeOH	1:2	E	0.0003	1	90	76.3	97.6:2.4	2.5	254000
19	MeOH	1:2	Pd(OAc) <sub>2</sub> /3 F	0.001	1	90	86	97.3:2.7	1.3	86000
20	MeOH	1:2	Pd(dba) <sub>3</sub> /3 F	0.001	1	90	94.7	97.2:2.8	1.5	94700

Nu = Nucleophil

n + iso = Summe Produkt 1 + 2

n : iso = Verhältnis Produkt 1 zu 2

OT = Octatrien

OD = Octadien

VCH = Vinylcyclohexen

TON = Turnover number

**Beispiele 21-22**

In einem 100-ml-Schlenkrohr werden unter Schutzgas 70.6 g (0,75 mol) Phenol und die entsprechende Menge des Katalysators **A** (mol% Pd bezogen auf mol Butadien) in 70 ml Tetrahydrofuran gelöst. Als Base wird Natriumphenolat hinzugegeben, 1 mol% bezogen auf die eingesetzte Menge an Phenol. Anschließend wird die Reaktionslösung in den evakuierten Autoklaven eingesaugt, der Autoklav auf  $T < -10^\circ\text{C}$  gekühlt und Butadien einkondensiert (Mengenbestimmung durch Massenverlust in der Butadienvorratsflasche). Das molare Verhältnis Phenol zu Butadien betrug 2 zu 1.

Der Autoklav wird auf  $90^\circ\text{C}$  erwärmt und nach 16 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Nicht umgesetztes Butadien wird in eine mit Trockeneis gekühlte Kühlfalle zurückkondensiert. Aus der Massenzunahme der Reaktionslösung wird der Umsatz bestimmt. Zur Isolierung des Produktes wird die Lösung im Vakuum destilliert.

Nr.	Base	Pd [mol%]	n+iso Telomer [%]	n :iso [%]:[%]	OT+VCH [%]	TON
21	NaOPh	0.005	56	89 :11	1.3	11200
22	NaOPh	0.001	6.4	95 :5	3.4	6400

**2,7-Octadienyl-1-phenylether:**

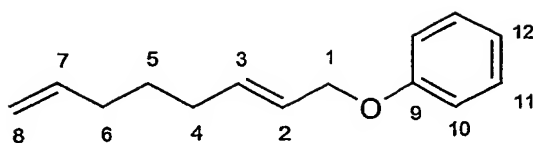
**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

$\delta$  = 1.8 (quin,  $J$  = 7.5, 5-H), 2.3-2.4 (m, 4H, 4-H und 6-H), 4.74 (d,d,  $J$  = 5.5,  $J$  = 1, 2H, 1-H), 5.2-5.35 (m, 2H, 8-H), 5.9 – 6.2 (m, 3H, 7-H, 2-H, 3-H), 7.18-7.21 (m, 3H, 10-H, 12-H), 7.5-7.6 (m, 2H, 11-H)

**$^{13}\text{C}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):

$\delta$  = 28.0 (C-5), 31.6 (C-4), 33.0 (C-6), 68.4 (C-1), 114.53 (C-8), 120.5 (C-11), 125.1 (C-2), 129.1 (C-12), 129.2 (C-10), 134.8 (C-3), 138.3 (C-7), 158.5 (C-9)

MS  $m/z$  (%):  $[\text{M}^+]$  202 (2.5), 108 (9.9), 94 (100), 79 (11), 67 (55), 58 (11), 55 (24), 43 (40), HRMS: berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ : 202.13577, gefunden: 202.13485



### Beispiel 23

Die Telomerisation erfolgte analog zu der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur  
 5 Telomerisation von Butadien mit Methanol. Als Palladiumverbindung wurden der  
 Komplex **A** zugegeben. Als Base wurde Natriumisopropylat, 1 mol%, eingesetzt. Die  
 Reaktionsdauer betrug 16 Stunden bei 90°C, das molare Verhältnis i-Propanol zu  
 Butadien betrug 2 zu 1.

Nr.	Kataly- sator	Pd [mol%]	n+iso Telomer [%]	n :iso [%]:[%]	OT+VCH [%]	TON
23	<b>A</b>	0.005	72.5	82 :18	26.5	14500

10

#### 2,7-Octadienyl-1-isopropylether:

**GC** (Säule HP 5/30 m, Temp.-Programm: 35 °C, 10 min, mit 8 °C min<sup>-1</sup> auf 280 °C, Inj.: 250 °C, konst. Fluß, b).  $t_R$ (Vinylcyclohexen) = 12 min,  $t_R$ (Octatrien) = 11.6 min und 11.7 min,  $t_R$ (**2**) = 19.2 min,  $t_R$ (**1**) = 16.51,  $t_R$ (Diglyme) = 17.1 min.

15

#### <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

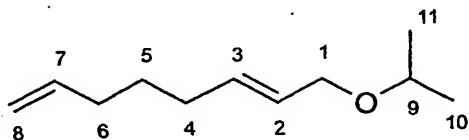
$\delta$  = 1.05 (d of s, 6H, 10-H, 11-H), 1.4 (quint,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, 10-H), 1.9 (m, 4H, 4-H und 6-H), 3.5 (sept,  $J$  = 6.1 Hz, 2H, 9-H), 3.82 (dd,  $J$  = 6.2 Hz,  $J$  = 1 Hz, 2H, 1-H), 4.76-4.9 (m, 2H, 8-H), 5.36 – 5.45 (m, 1H, 7-H), 5.5 – 5.75 (m, 2H, 2-H und 3-H).

#### 20 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):

$\delta$  = 21.7 (C-11, C-10), 27.9 (C-5), 31.3 (C-4), 32.9 (C-6), 69.1 (C-9), 70.8 (C-1), 114.8 (C-8), 127.7 (C-2), 133.5 (C-3), 138.7 (C-7).

**MS**  $m/z$  (%): [ $M^+$ ] 168(0.11), 126 (12.5), 109 (30.6), 97 (13), 93 (25), 82 (68), 67 (95), 55 (76), 43 (100)

25 **EA**: berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O: C: 78.51, H: 11.98, , gefunden: C: 78.56, H: 11.95

**Beispiel 24 - Synthese von 1,3-Bis(2,4,6-trimethyl-phenyl)imidazolium-tosylat (G)**

5 1.5 g (4.4 mmol) 1,3-Bis(2,4,6-trimethyl-phenyl)imidazoliumchlorid (F) werden in 10 ml absolutem MeOH gelöst mit 0.854 g (4.4 mmol) Natriumtosylat versetzt. Nach vollständigem Auflösen (Magnetrührung) des Natriumtosylates wird im Vakuum bis auf ca 3 ml Lösungsvolumen eingeeengt und es werden 50 ml Aceton zugesetzt. Es wird zwei Stunden bei 40 °C gerührt, das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und

10 die Lösung auf ca. 10 ml im Vakuum eingeeengt. Nach 24 h werden die ausgefallenen weißen Kristalle abfiltriert und mit 5 ml Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.9 g (90 %). M = 476.63 g/Mol. Über diese Methode der Umsalzung kann das Chlorid-Anion auch gegen diverse andere Anionen, beispielsweise Carboxylat-Anionen, ausgetauscht werden.

15 <sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm], J[Hz], MeOH-d<sub>4</sub>): 2.17 s (12H), 2.29 s (3H), 2.34 s (6H), 3.92 s (2H), 7.1 d (2H, J = 8.5), 7.13 s (4H), 7.6 d (2H, J = 8.5), 8.1 s (2H)

<sup>13</sup>C-NMR (δ[ppm], MeOH-d<sub>4</sub>): 143.1 s, 140.4 s, 138.1 s, 133.6 s, 130.1 s, 128.6 s, 127.3 s, 124.9 s, 124.1 s

**20 Beispiele 25-28**

Die Telomerisation erfolgte analog zu der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Telomerisation von Butadien mit Methanol. Es wurden jeweils 15.0 g 1,3-Butadien, 17.8 g Methanol, 0.00127 g Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und 0.11 g Natriumhydroxid eingesetzt. Als Liganden wurden eingesetzt 1,3-Bis(2,4,6-trimethyl-

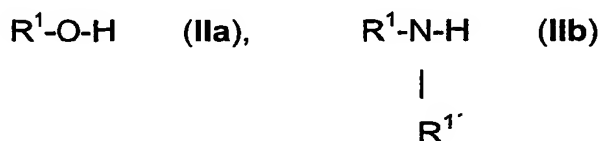
25 phenyl)imidazolium-chlorid (F) und 1,3-Bis(2,4,6-trimethyl-phenyl)imidazolium-tosylat (G). Reaktionen wurden bei 50°C und 90°C durchgeführt, die Reaktionsdauer betrug jeweils 16 Stunden.

Nr.	Ligand	Ligand/Pd [mol/mol]	Temp. [°C]	Ausbeute n+iso Telomer [%]	n : iso [%]:[%]	Ausbeute OT+VCH [%]
25	<b>F</b>	4/1	50	29.6	98.5 : 1.5	0.3
26	<b>G</b>	4/1	50	35.0	98.5 : 1.5	0.3
27	<b>F</b>	2/1	90	94.3	97.5 : 2.5	1.4
28	<b>G</b>	2/1	90	92.0	97.6 : 2.4	1.0



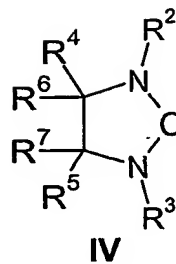
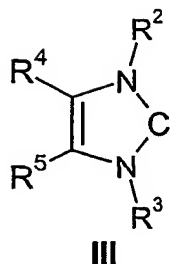
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I) oder Mischungen, die solche Olefine enthalten, mit Nukleophilen (II), wobei als Katalysator ein Palladiumcarbenkomplex verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Nukleophile solche ausgewählt aus der Gruppe Wasser, Alkohole, Phenole, Polyole, Carbonsäuren, Ammoniak, primäre oder sekundäre Amine eingesetzt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Nucleophile (II) Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb) eingesetzt werden,



worin  $R^1$ ,  $R^{1'}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, einer linearen, verzweigten oder cyclischen  $C_1$  bis  $C_{22}$ -Alkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Alkynylgruppe, einer Carboxylgruppe oder einer  $C_5$  bis  $C_{18}$  Arylgruppe, wobei diese Gruppen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe -CN, -COOH, -COO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -CO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -Aryl-( $C_5$ - $C_{10}$ ), -COO-Aryl-( $C_6$ - $C_{10}$ ), -CO-Aryl-( $C_6$ - $C_{10}$ ), -O-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -O-CO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -N-Alkyl<sub>2</sub>-( $C_1$ - $C_8$ ), -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> enthalten können, und wobei die Reste  $R^1$ ,  $R^{1'}$  über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Palladiumcarbenkomplex mit Carbenliganden der Formeln (III) oder (IV) verwendet wird,



wobei  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander eine lineare, verzweigte oder cyclische  $C_1$  bis  $C_{24}$ -Alkylgruppe oder eine  $C_5$  bis  $C_{18}$ -Arylgruppe sind, wobei die Alkylgruppe und die Arylgruppe unabhängig voneinander die Substituenten -CN, -COOH, -COO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -CO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -Aryl-( $C_6$ - $C_{18}$ ), -Alkyl-( $C_1$ - $C_{24}$ ), -COO-Aryl-( $C_6$ - $C_{10}$ ), -CO-Aryl-( $C_6$ - $C_{10}$ ), -O-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -O-CO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -N-Alkyl<sub>2</sub>-( $C_1$ - $C_8$ ), -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, Ferrocenyl enthalten können,

und wobei  $R^4$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, -COOH, -COO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -CO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -COO-Aryl-( $C_6$ - $C_{10}$ ), -CO-Aryl-( $C_6$ - $C_{10}$ ), -O-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -O-CO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -N-Alkyl<sub>2</sub>-( $C_1$ - $C_8$ ), -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> oder eine lineare, verzweigte oder cyclische  $C_1$  bis  $C_{24}$ -Alkylgruppe oder  $C_6$  bis  $C_{18}$ -Arylgruppe ist und die Alkylgruppe und Arylgruppe unabhängig voneinander die Substituenten -CN, -COOH, -COO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -CO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -Aryl-( $C_6$ - $C_{10}$ ), -COO-Aryl-( $C_6$ - $C_{10}$ ), -CO-Aryl-( $C_6$ - $C_{10}$ ), -O-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -O-CO-Alkyl-( $C_1$ - $C_8$ ), -N-Alkyl<sub>2</sub>-( $C_1$ - $C_8$ ), -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, enthalten kann, und wobei die Reste  $R^4$  und  $R^5$  auch Teil eines verbrückenden aliphatischen oder aromatischen Ringes sein können.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als nicht cyclisches Olefin 1,3-Butadien oder Isopren eingesetzt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass 1,3-Butadien in Mischung mit anderen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen eingesetzt wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel das Nucleophil (II) oder inerte organische Lösemittel oder Mischungen derselben eingesetzt werden.
- 5 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen von 10 bis 180 °C und einem Druck von 1 bis 300 bar durchgeführt wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das  
10 Verhältnis von Carbenligand zu Pd [Mol/Mol] 0,01:1 bis 250:1 beträgt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Palladiumcarbenkomplexe als isolierte Komplexe eingesetzt werden.
- 15 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Palladiumcarbenkomplexe während der Telomerisationsreaktion in situ erzeugt werden.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der  
20 Reaktion katalytische Mengen einer basischen Komponente mit einem  $pK_b$ -Wert  $< 7$  zugesetzt werden.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als  
25 basische Komponente Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Amine, Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze oder Mischungen derselben eingesetzt werden.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die  
30 basische Komponente in Mengen von 0.01 mol% bis 10 mol% bezogen auf die Olefinverbindung eingesetzt wird.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Palladiumkonzentration in der Reaktionsmischung 0.01 bis 1000 ppm beträgt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**